Krystallographische Untersuchungen

von

Nitrolaminbasen und verwandten Körpern.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Fritz Krantz

aus Liegnitz.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1888.

(Separat-Abdruck aus Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. XIV. Band.)

Das Material zur vorliegenden Arbeit wurde von Herrn Prof. Wallach in Bonn gelegentlich seiner Untersuchungen »Ueber Nitrosate und Nitrosite« *) und über die Terpene (sechste Abhandlung) **) dargestellt und wegen der zur näheren krystallographischen Bestimmung geeigneten Beschaffenheit Herrn Prof. Hintze in Breslau übergeben. Letzterer hatte die Güte, mir das Material zur Bearbeitung zu überlassen.

Die krystallographisch untersuchten Körper sind folgende:

I. Amylennitrosat.
II. Amylennitrolanilin.
III. Chlorhydrat des Amylennitrolanilin.
IV. Nitrosoderivat des Amylennitrolanilin.
V. Amylennitrol-*p*-Toluidin.
VI. Chlorhydrat des Amylennitrol-*p*-Toluidin.
VII. Nitrosoderivat des Amylennitrol-*p*-Toluidin.
VIII. Chlorhydrat des Amylennitrol-*o*-Toluidin.
IX. Nitrosoderivat des Amylennitrol-*o*-Toluidin.
X. Amylennitrolpiperidin.
XI. Terpinennitrolmethylamin.
XII. Terpinennitroläthylamin.
XIII. Terpinennitrolamylamin.
XIV. Terpinennitrolpiperidin.

*) Liebig's Ann. Chem. **241**, 288.
) Liebig's Ann. Chem. **241, 315.

1. Amylennitrosat, $C_5H_{10}N_2O_4$.

Schmelzpunkt 96°—97°.

Bereits im Jahre 1860 ist von Guthrie*) der Nachweis geführt worden, dass das Amylen C_5H_{10} sich mit N_2O_4 zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt. Diese erhielt Guthrie zuerst durch Behandlung von Amylen mit Salpetersäure, und später durch Einleiten von N_2O_4 in stark abgekühltes Amylen. Zu grösserer Ausbeute sind aber diese Methoden nach Herrn Wallach nicht empfehlenswerth, vielmehr ist es vortheilhafter, die von demselben nunmehr als Amylennitrosat bezeichnete Verbindung durch Einleiten von Oxyden des Stickstoffs (aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure entwickelt) in eine Lösung von Amylen in Eisessig darzustellen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

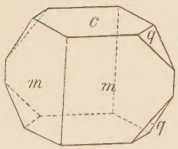
$$a : b : c = 0{,}97700 : 1 : 1{,}4485$$
$$\beta = 83°\,32'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 88°\,18'$	$88°\,14'$	$88°\,0' — 88°\,30'$
$m : c = (110):(001)$	$=$ —	$*85\ 22$	$85\ 18 — 85\ 26$
$c : q = (001):(011)$	$=$ —	$*55\ 12\frac{1}{2}$	$55\ 9 — 55\ 16$
$q : q = (011):(0\bar{1}1)$	$= 69\ 35$	$69\ 35$	$69\ 35 — 69\ 38$
$q : m = (011):(110)$	$= 51\ 49$	$51\ 50$	$51\ 43 — 51\ 56$
$m : q = (110):(01\bar{1})$	$=$ —	$*58\ 16$	$58\ 13 — 58\ 23$

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet; Prisma und Basis meist im Gleichgewicht, Klinodoma stets untergeordnet. Vergl. Fig. 1. Die Krystalle brechen beim Schleifen leicht nach der Querfläche {100} durch, ohne dass eine ausgesprochene Spaltbarkeit zu beobachten wäre.

Fig. 1.



Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene, zu der Basis ungefähr 76° im Sinne eines negativen Hemidomas geneigt. Die Symmetrie-Axe ist die zweite Mittellinie. Die erste Mittellinie ist die Axe der kleinsten Elasticität, der optische Charakter also positiv. Doppelbrechung sehr stark. Es wurden geschliffen eine Platte parallel der Symmetrie-Ebene, also senkrecht zur zweiten Mittellinie, und eine Platte nach der Basis, also ungefähr 14° schief zur ersten Mittellinie, welche aber die Messung des spitzen Axenwinkels gestattete. Die sehr kleinen Krystalle liessen eine genauere Orientirung des Schliffes nicht gut zu. An diesen beiden Platten wurde beobachtet für

*) Liebig's Ann. Chem. **116**, 248 und **119**, 84.

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_o =$	119°48′	122°32′	—
$2H_a =$	66 12½	64 53	64°28′
also $2V_a =$	64 32	62 55	—

Aus den Brechungsindices des hier wie bei allen folgenden Bestimmungen angewendeten Oeles folgt:

$n =$	1,4647	1,4678	1,4708
daher $2E =$	106°16′	103°53′	—
und $\beta =$	1,4985	1,5088	—

Eine Messung des stumpfen Winkels in Oel war für Thalliumlicht nicht mehr mit genügender Zuverlässigkeit ausführbar gewesen.

2. Amylennitrolanilin, $C_{11}H_{16}N_2O$.

Schmelzpunkt 140°—141°.

Wenn man ein Gemisch von Amylennitrosat, Anilin und Alkohol erwärmt und die nach erfolgter stürmischer Reaction ganz klar gewordene Flüssigkeit noch warm mit Wasser versetzt, so erhält man schöne farblose Krystalle von Amylennitrolanilin.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}79758 : 1 : 0{,}72956.$$

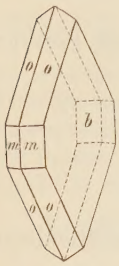
Beobachtete Formen: $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$, $m = \{110\}\infty P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$b : o = (010):(111) =$	61°42′	61°40′	61°36′— 61°45′
$b : m = (010):(110) =$	—	*51 25½	51 25 u. 51 26
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	77 9	77 9	—
$m : m = (110):(\bar{1}10) =$	102 51	102 51	—
$o : o = (111):(\bar{1}11) =$	72 56	72 30 appr.	—
$o : o = (111):(11\bar{1}) =$	81 2	81 2	—
$o : o = (111):(1\bar{1}1) =$	56 36	57 0 appr.	—
$o : m = (111):(110) =$	—	*40 31	40 29 — 40 32
$m : o = (110):(1\bar{1}1) =$	99 44	99 22	—

Die farblosen Krystalle sind stets tafelartig nach $b\{010\}$ ausgebildet, vergl. Fig. 2. Die Pyramidenflächen sind selten vollzählig; vielmehr ist die meroëdrische Ausbildung derselben für die Krystalle charakteristisch, ohne dass jedoch eine Gesetzmässigkeit darin zu erkennen wäre. Bald scheint es, als ob eine sphenoidische Hemiëdrie angedeutet wäre, bald ist die Ausbildung hemimorph nach der Makrodiagonale; am häufigsten aber erscheinen

die o-Flächen nur mit zwei parallelen Flächenpaaren, doch auch bei den so ausgebildeten Krystallen ist keine Richtung als monosymmetrische constant. Die Prismenflächen sind nicht immer vorhanden, dann aber in gesetzmässiger Ausbildung.

Fig. 2.



Auch das optische Verhalten entspricht durchaus dem rhombischen Krystallsystem. Die Ebene der optischen Axen ist parallel {100}. Die erste Mittellinie, die Verticale, ist Axe der kleinsten Elasticität, also $abc = bac$. Zwei Platten nach der ersten und zweiten Mittellinie (letztere natürlich eine ungeschliffene Krystallplatte) ergaben für

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	97° 24′	97° 45′	98° 7′
$2H_o =$	102 0	101 40	101 20
also $2V_a =$	88 4	88 21	88 39

Aus den Brechungsindices des angewendeten Oeles folgt

$\beta =$ 1,5832 1,5867 1,5902

Die optischen Axen können auch im spitzen Winkel in Luft nicht mehr austreten. Doppelbrechung mässig stark.

3. Chlorhydrat des Amylennitrolanilin, $C_{11}H_{16}N_2O \,.\, HCl$.

Leitet man in eine Lösung von Amylennitrolanilin Salzsäuregas ein, so fallen Krystalle des Chlorhydrats aus, welche durch kleine Mengen eines anhaftenden Farbstoffes gewöhnlich etwas roth gefärbt erscheinen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}5685 : 1 : 0{,}73562$$
$$\beta = 46°12'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $u = \{\bar{2}11\}2P2$, $s = \{\bar{3}11\}3P3$, $y = \{\bar{2}01\}2P\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	97° 5′	97° 5′	97° 4′ — 97° 6½′
$m : m = (110):(\bar{1}10) =$	—	*82 55	82 53½ — 82 57
$m : a = (110):(100) =$	48 32½	—	—
$m : c = (110):(001) =$	—	*62 43½	62 42 — 62 45
$c : o = (001):(\bar{1}11) =$	—	*42 59½	42 57½ — 43 6
$o : m = (11\bar{1}):(110) =$	74 17	74 17	74 10½ — 74 24
$m : o = (110):(\bar{1}11) =$	53 47	53 53	53 49 — 54 2½
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}1\bar{1}) =$	70 12	69 59	—
$o : a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	76 1	76 15 appr.	—
$a : c = (100):(001) =$	46 12	46 3	—

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$c : y = (001) : (\bar{2}01)$	$= 62^0 37'$	$62^0 58'$	—
$y : a = (\bar{2}01) : (\bar{1}00)$	$= 71\ 11$	$70\ 59$	—
$y : o = (\bar{2}01) : (\bar{1}11)$	$= 48\ 33$	$48\ 40$	$48^0 39' — 48^0 58'$
$y : m = (\bar{2}01) : (\bar{1}10)$	$= 77\ 30$	$77\ 20$	$77\ 17 — 77\ 22$
$m : u = (\bar{1}10) : (\bar{2}11)$	$= 52\ 53$	$52\ 42$	—
$u : y = (\bar{2}11) : (\bar{2}01)$	$= 34\ 51$	$35\ 0$	—
$u : u = (\bar{2}11) : (\bar{2}\bar{1}1)$	$= 69\ 42$	—	—
$u : c = (\bar{2}11) : (001)$	$= 67\ 49\frac{1}{2}$	—	—
$u : a = (\bar{2}11) : (\bar{1}00)$	$= 74\ 39$	$74\ 48$	—
$u : o = (\bar{2}11) : (\bar{1}11)$	$= 29\ 20$	$29\ 0$	—
$u : s = (\bar{2}11) : (\bar{3}11)$	$= 23\ 14$	—	—
$s : y = (\bar{3}11) : (\bar{2}01)$	$= 37\ 8$	$37\ 25$	$37\ 25$ u. $37\ 30$
$s : m = (\bar{3}11) : (\bar{1}10)$	$= 40\ 22$	$40\ 30$	—
$s : a = (\bar{3}11) : (\bar{1}00)$	$= 51\ 25$	—	—
$s : c = (\bar{3}11) : (001)$	$= 88\ 41\frac{1}{2}$	—	—
$s : s = (\bar{3}11) : (\bar{3}\bar{1}1)$	$= 55\ 21$	—	—

Die schwach rosenrothen Krystalle sind meist säulenförmig nach der Verticalaxe ausgebildet; zuweilen tafelartig durch Vorherrschen einer Prismenfläche. Unter den Endflächen herrscht meist die Basis vor. Demnächst ist immer *o* gross ausgebildet. Vergl. Fig. 3. Bei den nach *m* tafelförmigen

Fig. 3.

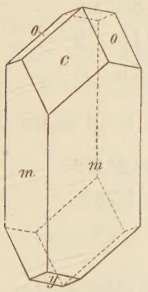


Fig. 4.

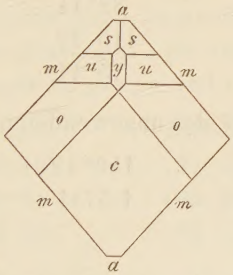
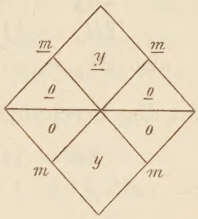


Fig. 5.



Krystallen macht sich auch eine ungleiche Ausbildung der *o*-Flächen bemerklich. Die übrigen Flächen bleiben untergeordnet, sind meist matt und daher nicht gut messbar, jedoch sind ihre Symbole durch den Zonenzusammenhang gewährleistet *m o y s*, *o u s a*, *u y u*, *a c y a*.

Eine Uebersicht aller Formen giebt Fig. 4 in gerader Projection auf die Horizontalebene.

Die aus unreinen, vermuthlich Salmiak- oder Hydroxylamin-haltigen Mutterlaugen gebildeten Krystalle sind etwas dunkler gefärbt, stets dünn säulenförmig nach der Verticale und Zwillinge nach der Querfläche *a* {100}.

Vergl. Fig. 5 in gerader Projection. Die Identität dieser Krystalle mit den vorigen wurde durch folgende Messungen erwiesen:

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 97^0\ 5'$	$97^0\ 3'$	$97^0\ 2\frac{1}{2}' - 97^0 3\frac{1}{2}'$
$m : o = (110):(11\bar{1})$	$= 74\ 17$	74 10 appr.	—
$m : y = (\bar{1}10):(\bar{2}01)$	$= 77\ 30$	$77\ 28\frac{1}{2}$	$77\ 28\frac{1}{2} - 77\ 30$
$o : y = (\bar{1}11):(\bar{2}01)$	$= 48\ 33$	48 50 appr.	—
$y : \underline{y} = (\bar{2}01):(\underline{\bar{2}01})$	$= 37\ 38$	38 0 appr.	—
$o : \underline{o} = (\bar{1}11):(\underline{\bar{1}11})$	$= 27\ 58$	27 30 appr.	—

Die Zwillinge zeigen nur die Flächen *myo*; *a u s* sind überhaupt nicht vorhanden und *c* wird durch die Zwillingsverwachsung verdeckt, indem an den Krystallen immer nur das Ende beobachtet wurde, an welchem die *y*-Flächen einen ausspringenden Winkel und die *o*-Flächen einspringende Winkel bilden.

Auch in Bezug auf das optische Verhalten sind beide Krystallisationen übereinstimmend, indem durch die Prismenflächen eine optische Axe bei beiden an derselben Stelle austritt. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene, ist nach hinten geneigt und bildet mit der Verticalen ungefähr 84°. Die Symmetrie-Axe ist die zweite Mittellinie und Axe der grössten Elasticität. Der optische Charakter ist daher positiv. Doppelbrechung sehr stark. Zwei Platten zur ersten und zweiten Mittellinie ergaben

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$82^0\ 0'$	$82^0 14'$	$82^0 40'$
$2H_o =$	$115\ 49$	$115\ 39$	$115\ 9$
also $2V_a =$	$75\ 30$	$75\ 41$	$76\ 5$

Aus den Brechungsindices des angewendeten Oeles folgt dann weiter:

$2E =$	$147^0\ 52'$	$149^0 42'$	$152^0 32'$
und $\beta =$	1,5696	1,5734	1,5763

4. Nitrosoderivat des Amylennitrolanilin, $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Schmelzpunkt 127°—128°.

Giesst man in eine saure Auflösung von Amylennitrolanilin eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit ein, so fällt die Nitrosoverbindung aus.

Krystallsystem: Rhombisch.

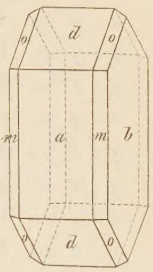
$$a : b : c = 0{,}88781 : 1 : 0{,}68322.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $d = \{101\}\bar{P}\infty$, $o = \{111\}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$b : m = (010):(110)$	$= 48^0 24'$	$48^0 30'$	$48^0 30'$ u. $48^0 38'$
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 83\ 12$	—	—
$a : d = (100):(101)$	$= 52\ 25$	$52\ 20$	$52\ 8 — 52\ 43$
$d : d = (101):(\bar{1}01)$	$= 75\ 10$	$75\ 7$	$75\ 7$ u. $75\ 34$
$d : o = (101):(111)$	$= 28\ 26$	$28\ 18$	$28\ 12 — 28\ 25\frac{1}{2}$
$o : b = (111):(010)$	$=$ —	$*61\ 34$	$61\ 25 — 61\ 37$
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 56\ 52$	—	—
$a : o = (100):(111)$	$=$ —	$*57\ 34$	$57\ 26 — 57\ 44$
$o : o = (111):(\bar{1}11)$	$= 64\ 52$	$64\ 54$	—
$o : m = (111):(110)$	$= 44\ 10\frac{1}{2}$	$44\ 13$	—
$o : o = (111):(11\bar{1})$	$= 88\ 21$	—	—
$m : d = (110):(101)$	$= 62\ 52$	$62\ 46$	—

Die gelben Krystalle sind nach der Verticale prismatisch ausgebildet durch Vorherrschen der Querfläche {100} und der Längsfläche {010}, von welchen bald die eine, bald die andere überwiegt, vergl. Fig. 6. Das Prisma {110} tritt stets nur untergeordnet auf. In der Endigung pflegt das Makrodoma {101} vorzuherrschen, die Pyramidenflächen treten meist zurück; letztere sind häufig scheinbar monosymmetrisch ausgebildet nach {100} als Symmetrie-Ebene. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach der Querfläche {100}.

Fig. 6.



Die Ebene der optischen Axen ist parallel $b\{010\}$. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist die Verticale. Doppelbrechung mässig. Zwei Platten nach der ersten und zweiten Mittellinie ergaben für

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$91^0 19'$	$89^0 52'$	$88^0 40'$
$2H_0 =$	$105\ 15$	$106\ 20$	$107\ 20$
also $2V_a =$	$83\ 58$	$82\ 51$	$81\ 53$

Aus den Brechungsindices des angewendeten Oeles folgt:

$\beta =$	1,5659	1,5669	1,5686.

Diese Indices bedingen, dass die optischen Axen auch im spitzen Winkel nicht mehr in Luft austreten können.

5. Amylennitrol-*p*-Toluidin, $C_{12}H_{18}N_2O$.

Schmelzpunkt 111^0—112^0.

Wird Amylennitrosat mit *p*-Toluidin und Alkohol erwärmt, so entsteht das Amylennitrol-*p*-Toluidin.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

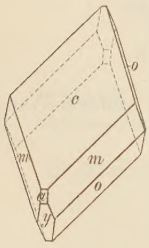
$$a : b : c = 1{,}8942 : 1 : 2{,}4290$$
$$\beta = 47^{0}\,19'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $q = \{\bar{2}03\}\frac{3}{2}P\infty$, $x = \{\bar{1}01\}P\infty$, $y = \{\bar{2}01\}2P\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 108^{0}38'$	$108^{0}38\frac{1}{2}'$	$108^{0}38'$ u. $108^{0}39'$
$m : a = (110):(100)$	$=$ —	*54 19	54 10 — 54 30
$a : c = (100):(001)$	$=$ —	*47 19	47 17 — 47 $20\frac{1}{2}$
$m : c = (110):(001)$	$=$ 66 42	66 41	66 34 — 66 55
$c : o = (001):(111)$	$=$ 86 18	86 17	86 9 — 86 26
$o : m = (11\bar{1}):(110)$	$=$ —	*27 0	26 59 — 27 5
$m : o = (110):(\bar{1}11)$	$=$ 57 $8\frac{1}{2}$	57 11	—
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}1\bar{1})$	$=$ 123 53	123 58	123 58 u. 124 4
$o : a = (11\bar{1}):(100)$	$=$ 72 37	72 27	—
$a : y = (100):(20\bar{1})$	$=$ 21 $17\frac{1}{2}$	21 $15\frac{1}{2}$	21 13 — 21 18
$y : c = (\bar{2}01):(001)$	$=$ 111 $23\frac{1}{2}$	111 20	111 15 — 111 28
$c : q = (001):(\bar{2}03)$	$=$ 56 13	55 appr.	—
$q : a = (\bar{2}03):(\bar{1}00)$	$=$ 76 28	77 appr.	—
$q : x = (\bar{2}03):(\bar{1}01)$	$=$ 25 $53\frac{1}{2}$	26 40 appr.	—
$x : y = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	$=$ 29 17	29 14	—
$x : c = (\bar{1}01):(001)$	$=$ 82 $6\frac{1}{2}$	82 3	—
$x : a = (10\bar{1}):(100)$	$=$ 50 $34\frac{1}{2}$	49 50 appr.	—
$x : o = (\bar{1}01):(\bar{1}11)$	$=$ 61 57	62 10 appr.	—
$o : y = (\bar{1}11):(\bar{2}01)$	$=$ 65 $46\frac{1}{2}$	65 48	—
$y : m = (\bar{2}01):(\bar{1}\bar{1}0)$	$=$ 57 5	57 1	56 56 u. 57 1
$p : x = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	$=$ 68 $15\frac{1}{2}$	68 7	—

Spaltbar nach $y\{\bar{2}01\}$. Die hellgelben durchsichtigen Krystalle sind flach tafelförmig nach $c\{001\}$ ausgebildet und zuweilen nur von $\{001\}\{110\}\{100\}$ begrenzt. Demnächst tritt häufig $y\{\bar{2}01\}$ in nahezu gleicher Ausdehnung wie $a\{100\}$ hinzu; $o\{111\}$ ist meist nur ganz schmal, selten mit $m\{110\}$ im Gleichgewicht; x ist, wenn vorhanden, nur untergeordnet ausgebildet, und $q\{\bar{2}03\}$ wurde nur an einem Krystalle als schmale Abstumpfung der Kante $(001):(101)$ beobachtet. In der Fig. 7 sind x und q fortgelassen.

Fig. 7.



Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt vorn am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe aus. Durch ein Spaltungsblättchen nach $y\{\bar{2}01\}$ ist der spitze Winkel der optischen Axen messbar, indem die erste Mittellinie mit der Klinodiagonale nach vorn unten (im Sinne eines negativen

Hemidomas) einen Winkel von ungefähr 12°, mit der Normalen zu $y\{\bar{2}01\}$ also einen Winkel von ungefähr 10° bildet. Es wurde gemessen für

Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2E = 73^0\,36'$	$72^0\,40'$	$71^0\,44'$

Doppelbrechung mässig stark und negativ.

6. Chlorhydrat des Amylennitrol-*p*-Toluidin, $C_{12}H_{18}N_2O.HCl$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}58911 : 1 : 0{,}35227$$
$$\beta = 63^0\,11'.$$

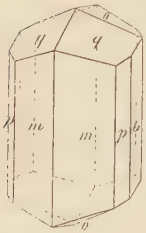
Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $p = \{120\}\infty\breve{P}2$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $x = \{\bar{2}01\}2\breve{P}\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	$55^0\,28'$	$55^0\,44'$	$54^0\,40' - 56^0\,47'$
$b : m = (010):(110) =$	$62\ 16$	$62\ 33\frac{1}{2}$	—
$m : p = (110):(120) =$	$18\ 43$	$18\ 45$	$18\ 38 - 19\ 51$
$p : b = (120):(010) =$	$43\ 33\frac{1}{2}$	$43\ 12$	—
$p : p = (120):(1\bar{2}0) =$	$92\ 53$	$92\ 48$	$92\ 6 - 93\ 30$
$q : q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*$34\ 54$	$34\ 42 - 34\ 57$
$q : b = (011):(010) =$	$72\ 33$	$72\ 33$	$72\ 31\frac{1}{2} - 72\ 47\frac{1}{2}$
$q : m = (011):(110) =$	$58\ 38$	$59\ 5$	$59\ 5 - 59\ 42$
$m : q = (110):(0\bar{1}1) =$	$76\ 2$	$76\ 2$	$76\ 2 - 76\ 21$
$q : p = (011):(120) =$	$59\ 5$	60 appr.	—
$p : q = (\bar{1}20):(011) =$	$94\ 33$	$94\ 48$ appr.	—
$q : o = (011):(\bar{1}11) =$	—	*$34\ 19$	$34\ 4 - 34\ 31$
$q : o = (011):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$51\ 1$	$50\ 48$	—
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*$38\ 20$	$38\ 6 - 38\ 24$
$o : b = (111):(010) =$	$70\ 50$	$70\ 50$	—
$o : m = (\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	$73\ 18\frac{1}{2}$	$73\ 4$	$72\ 49 - 73\ 4$
$o : m = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$90\ 58\frac{1}{2}$	$90\ 46$	$90\ 25 - 91\ 42$
$x : p = (\bar{2}01):(\bar{1}20) =$	$63\ 48$	—	—
$o : x = (\bar{1}11):(\bar{2}01) =$	$35\ 32$	$35\ 45$	$35\ 2$ u. $35\ 45$
$x : m = (\bar{2}01):(\bar{1}10) =$	$55\ 28$	$55\ 30$	$55\ 10 - 55\ 57$
$[x : a = (20\bar{1}):(100) =$	$50\ 9]$	—	—
$[x : c = (\bar{2}01):(001) =$	$66\ 40]$	—	—
$o : p = (\bar{1}11):(\bar{1}20) =$	$69\ 54$	$69\ 20$ appr.	—

Die Krystalle sind säulenförmig nach der Verticale ausgebildet, vergl. Fig. 8. In der Prismenzone herrscht $m\{110\}$, untergeordnet tritt

$p\{120\}$ hinzu, jedoch kommen durch oscillirende Flächenausbildung, welche die Genauigkeit der Winkel in der Prismenzone beeinträchtigt, auch die Reflexe anderer Prismen zum Vorschein, unter denen die Formen $n\{230\}\infty R\frac{3}{2}$ und $l\{470\}\infty R\frac{7}{4}$ mit einiger Sicherheit abgelesen werden konnten, entsprechend den Winkeln $n : p = (230):(110) = 10^0\,32'$ (gemessen $11^0\,19'$), also $b : n = (010):(230) = 51^0\,44'$, und $l : m = (470):(110) = 15^0\,8'$ (gemessen 16^0 appr.), also $b : l = (010):(470) = 47^0\,8'$.

Fig. 8.



Die Symmetrie-Ebene wurde nur schmal beobachtet, kann aber als Ebene einer ziemlich guten Spaltbarkeit leicht hervorgebracht werden. Unter den Endflächen herrscht $q\{011\}$. Ausser den Zonen, in welche die Symmetrie-Ebene fällt, sind noch vorhanden $pxo = [(\bar{1}10)\ (\bar{2}01)\ \bar{1}\bar{1}1]$ und $qom = [(011)\ (\bar{1}\bar{1}1)\ \bar{1}\bar{2}0)]$.

Die Flächenbeschaffenheit ist keine ausgezeichnete, wie die nicht besonders gute Uebereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werthen zeigt. Die Flächensymbole sind aber durch die Zonen, und das Krystallsystem durch das optische Verhalten gewährleistet.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrie-Ebene und bildet mit der Verticale nach hinten einen Winkel von 12^0 (im Sinne der Basis geneigt). Die Symmetrie-Axe ist die zweite Mittellinie. Doppelbrechung mässig stark und positiv. Zwei Platten nach der ersten und zweiten Mittellinie ergaben für

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$61^0\,58'$	$61^0\,37'$	$61^0\,16'$
$2H_o =$	$126\ 44$	$127\ 35$	$128\ 21$
also $2V_a =$	$59\ 52$	$59\ 26$	$59\ \ 2$

Aus den Brechungsindices des angewendeten Oeles folgt weiter:

$\beta =$	1,5110	1,5165	1,5214
und $2E =$	$97^0\,53'$	$97^0\,30'$	$97^0\,6'$.

Da die Platte zur ersten Mittellinie etwas schief gerathen war, konnte an derselben $2E$ nicht gut gemessen werden.

7. Nitrosoderivat des Amylennitrol-*p*-Toluidin, $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

Schmelzpunkt 147^0—148^0.

Beim Zusatz von Natriumnitrit zu einer sauren Auflösung des Amylennitrol-*p*-Toluidin fällt die Nitrosoverbindung aus.

Krystallsystem: Rhombisch.

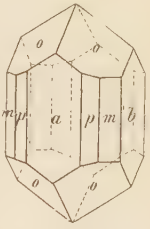
$$a : b : c = 0{,}96746 : 1 : 0{,}68472.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $p = \{210\}\infty\bar{P}2$, $o = \{111\}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 88^0\ 6'$	$88^0 16'$	$88^0 16' — 88^0 36'$
$m : a = (110):(100)$	$= 44\ 3$	$44\ 1$	$44\ 1 — 44\ 15$
$b : m = (010):(110)$	$= 45\ 57$	$45\ 54$	$45\ 33 — 46\ 36$
$m : p = (110):(210)$	$= 18\ 14$	—	—
$p : p = (210):(2\bar{1}0)$	$= 51\ 38$	—	—
$a : p = (100):(210)$	$= 25\ 49$	$25\ 35$	$25\ 7 — 25\ 35$
$a : o = (100):(111)$	$=$ —	$*59\ 43$	$59\ 29 — 59\ 59$
$o : o = (111):(\bar{1}11)$	$= 60\ 34$	$60\ 34$	$60\ 33 — 60\ 42$
$b : o = (010):(111)$	$=$ —	$*60\ 48$	$60\ 12 — 60\ 53$
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 58\ 24$	$58\ 24$	—
$o : m = (111):(110)$	$= 45\ 26\frac{1}{2}$	—	—
$o : o = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 89\ 7$	—	—
$o : p = (111):(210)$	$= 48\ 12\frac{1}{2}$	$48\ 25$	—
$o : m = (111):(\bar{1}10)$	$= 91\ 20$	$91\ 12$	—
$o : p = (111):(2\bar{1}0)$	$= 76\ 1\frac{1}{2}$	$76\ 4$	—

Die strohgelblichen, durchsichtigen Krystalle sind säulenförmig nach der Verticale ausgebildet, vergl. Fig. 9.

Fig. 9.



Die Pinakoide $a\{100\}$ und $b\{010\}$ herrschen über die Prismenflächen vor; von ersteren ist bald das eine, bald das andere grösser ausgebildet. Durch ein Oscilliren der Prismenflächen ist die Verticalzone meist gestreift. Unvollkommen spaltbar nach $a\{100\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $b\{010\}$; die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist die Verticale. Doppelbrechung nicht stark. Zwei Platten nach der ersten und zweiten Mittellinie ergaben für

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$86^0\ 9'$	$85^0 16'$	$84^0 29'$
$2H_o =$	$113\ 4$	$114\ 2$	$114\ 44$
also $2V_a =$	$78\ 37$	$77\ 50$	$77\ 13$

Aus den Brechungsindices des angewendeten Oeles folgt weiter:

β	$= 1{,}5791$	$1{,}5825$	$1{,}5846$
$2E =$	—	$167^0 37'$	$162^0 49'$.

Nach obigen Werthen für β_{Li} und $V_{a\,Li}$ können die Axen für Li in Luft nicht mehr austreten.

8. Chlorhydrat des Amylennitrol-*o*-Toluidin, $C_{12}H_{18}N_2O \,.\, HCl$.

Unter Einwirkung von Orthotoluidin auf Amylennitrosat bei Zusatz von etwas Alkohol entsteht ebenso leicht wie die Paraverbindung das Amylennitrol-*o*-Toluidin ($C_{12}H_{18}N_2O$. Schmelzpunkt 115°. Die Krystalle dieser Verbindung waren leider nicht messbar, wohl aber die Krystalle des Chlorhydrats und der Nitrosoverbindung (s. folg. Nr.).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

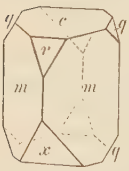
$$a : b : c = 1{,}0891 : 1 : 1{,}6546$$
$$\beta = 71^0\,54'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $x = \{\bar{1}01\}P\infty$, $r = \{101\}—P\infty$, $q = \{011\}P\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*91°59′	91°50′— 92° 8′
$m : c = (110):(001) =$	—	*77 32	77 32 u. 77 40
$c : x = (001):(\bar{1}01) =$	—	*69 55	69 45 — 69 57
$c : r = (001):(101) =$	44°27′	44 31	—
$r : x = (101):(10\bar{1}) =$	65 38	65 44	—
$m : x = (110):(10\bar{1}) =$	56 54	56 28 appr.	—
$m : r = (110):(101) =$	51 56	51 54	—
$c : q = (001):(011) =$	57 33	58 0 appr.	—
$q \cdot q = (011):(01\bar{1}) =$	64 54	—	—

Die rosenrothen, wenig durchsichtigen Krystalle sind von rhomboëdrischem Habitus durch ungefähr gleiche Ausdehnung der Prismen- und Basisflächen, vergl. Fig. 10. Die Hemidomenflächen treten meist gegen die Basis zurück, sind aber zuweilen auch grösser als die Basis ausgebildet. Vollkommen spaltbar nach der Basis $c\{001\}$.

Fig. 10.



Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrie-Ebene. Durch die Basis tritt nach vorn eine optische Axe aus. Eine genauere optische Untersuchung wurde durch die Kleinheit der Krystalle unmöglich gemacht.

9. Nitrosoderivat des Amylennitrol-*o*-Toluidin.

Schmelzpunkt 149°—150° C.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

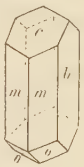
$$a : b : c = 0{,}66468 : 1 : 0{,}59865$$
$$\beta = 51^0\,24'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $b = \{010\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $o = \{\bar{1}11\}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 54^0 54'$	$54^0 54'$	$54^0 40' — 54^0 59'$
$m : b = (110):(010)$	$=$ —	*62 33	62 19 — 62 39
$m : c = (110):(001)$	$=$ —	*56 23	56 21 — 56 29
$c : o = (001):(\bar{1}11)$	$=$ —	*62 36	62 21 u. 62 36
$o : b = (\bar{1}11):(010)$	$= 60\ 34$	60 33	60 33 — 60 41
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 58\ 52$	59 20 appr.	—
$o : m = (11\bar{1}):(110)$	$= 61\ 1$	61 1	60 48 — 61 17
$m : o = (110):(\bar{1}11)$	$= 88\ 12$	88 21	88 21 — 88 25

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind säulenförmig nach der Verticale ausgebildet, Prisma und Symmetrie-Ebene von ungefähr gleicher Ausdehnung, vergl. Fig. 11. Die Flächen von $o\{\bar{1}11\}$ sind meist nur schmal. Spaltbar nach $c\{001\}$.

Fig. 11.



Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrie-Ebene. Durch die Basis tritt eine optische Axe nach hinten aus. Die erste Mittellinie bildet mit der Verticalen einen Winkel von etwa 20^0 nach hinten für gelbes Licht. Eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie ergab für

Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a = 96^0 38'$	$98^0 50'$	101^0.

Die Brechungsindices des angewendeten Oeles beweisen, dass die Axen in Luft nicht mehr beide austreten können. Doppelbrechung sehr stark und negativ.

10. Amylennitrolpiperidin, $C_{10}H_{20}N_2O$.

Schmelzpunkt 95^0—96^0 C.

Durch Einwirkung von Piperidin auf Amylennitrosat (am besten in alkoholischer oder wässeriger Lösung) erhält man Amylennitrolpiperidin, welches aus Alkohol und Aether krystallisirt werden kann.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}68807 : 1 : 1{,}0472.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$\alpha = 110^0 49' 20''$	$A = 98^0 8' 0''$
$\beta = 134\ 1\ 20$	$B = 130\ 23\ 50$
$\gamma = 71\ 37\ 40$	$C = 81\ 55\ 30$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty'P$, $q = \{021\}2\breve{P}'\infty$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $x = \{\bar{2}\bar{1}.\bar{1}\bar{1}.10\}\frac{7}{3}\breve{P}, \frac{2}{3}$.

		Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$b : m =$	$(010):(110) =$	—	*68° 57½′	68° 39′ — 68° 58½′
$m : n =$	$(110):(1\bar{1}0) =$	—	*54 49	54 47½ — 54 50
$n : b =$	$(1\bar{1}0):(0\bar{1}0) =$	56° 13½′	56 14	56 11 — 56 21
$c : m =$	$(001):(110) =$	—	*46 9	46 8 u. 46 10
$c : n =$	$(001):(1\bar{1}0) =$	60 27½	60 27	60 25 — 60 29
$c : q =$	$(001):(021) =$	52 52	52 50	52 30 — 53 18
$q : b =$	$(021):(010) =$	29 0	29 2	28 48½ — 29 29
$b : c =$	$(010):(001) =$	—	*81 52	81 47 — 81 59
$q : m =$	$(021):(110) =$	—	*51 4	51 1 — 51 7
$q : n =$	$(021):(\bar{1}10) =$	78 6	78 12	77 57 — 78 28
$q : o =$	$(021):(\bar{1}11) =$	51 48	51 51	—
$o : m =$	$(1\bar{1}\bar{1}):(110) =$	77 8	—	—
$o : n =$	$(\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	33 23	32 50 appr.	—
$o : c =$	$(\bar{1}11):(001) =$	86 9½	—	—
$o : b =$	$(\bar{1}11):(010) =$	43 21½	43 40 appr.	—
$x : c =$	$(\bar{2}\bar{1}.\bar{1}\bar{4}.10):(001) =$	61 6	61 10 appr.	—
$x : b =$	$(21.14.\bar{1}\bar{0}):(010) =$	78 35	77 52 appr.	—
$x : m =$	$(21.14.\bar{1}\bar{0}):(110) =$	18 8	18 28 appr.	—

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind von sehr wechselndem Habitus, bald tafelförmig nach $c\{001\}$ und dann meist nur noch von $\{110\}$ $\{1\bar{1}0\}$ $\{010\}$ begrenzt, bald säulenförmig nach der Verticale und mehr oder weniger tafelartig nach $b\{010\}$. An diesen säulenförmigen Krystallen fehlt neben $\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{1\bar{1}0\}$ niemals $q\{021\}$; $o\{\bar{1}11\}$ tritt nur zuweilen dazu und nur untergeordnet, ist aber ausser durch die approximativen Messungen durch die Zonen $[110 : 021]$ und $[001 : \bar{1}10]$ in der Richtigkeit des Symbols gewährleistet (vergl. Fig. 12). Unter den mir vorliegenden Krystallen fand sich auch ein Zwilling nach $b\{010\}$, tafelförmig nach der Zwillingsfläche verwachsen und zwar so, dass vorn die m-Flächen und hinten die n-Flächen zusammenstossen (vergl. Fig. 13),

Fig. 12.

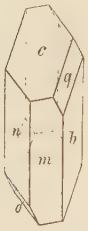
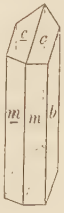


Fig. 13.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \underline{m} = (110):(\underline{1}10) =$	42° 5′	41° 59′
$n : \underline{n} = (1\bar{1}0):(\underline{1}\bar{1}0) =$	67 33	67 28

während die c-Flächen vorn oben einen ausspringenden und unten einen einspringenden Winkel bilden, berechnet = 16° 16′, gemessen = 16° 19′. Nur an diesem Zwillinge wurde auch, und zwar nur an dem einen Individuum ausgebildet, eine Fläche $x\{21.14.\bar{1}\bar{0}\}$ beobachtet, welche aber viel-

leicht gar keine richtige Krystallfläche, sondern nur eine Druckfläche ist. Die Krystalle sind äusserst vollkommen spaltbar nach $c\{001\}$.

Auf der Basis bildet eine optische Auslöschungsrichtung, welche in der Ebene der optischen Axen liegt, mit der Spur der rechten b-Fläche einen Winkel von etwa 28° nach vorn. In derselben Stellung erscheint oben am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe. Auf der b-Fläche bildet eine optische Auslöschungsrichtung mit der Verticalen (der Spur der m-Fläche) nach oben einen Winkel von etwa 9°.

Die durch Addition von N_2O_3 zum Terpinen ($C_{10}H_{16}$) entstehende Verbindung ($C_{10}H_{16}N_2O_3$) wurde zuerst von Herrn O. Wallach*) unter dem Namen Terpinennitrit beschrieben, ist nunmehr aber der Classe der Nitrosite zugewiesen**) und als Terpinennitrosit bezeichnet worden. Dieses Terpinennitrosit, dessen Krystallform bereits von Herrn C. Hintze***) bestimmt wurde, lässt sich durch Umsetzung mit Basen, besonders der Fettreihe, in Nitrolamine überführen. Hierzu wird das Terpinennitrosit in Alkohol erwärmt und gelöst, und die betreffende Base in trockenem Zustande (oder in möglichst concentrirter Lösung) hinzugebracht. Die so gewonnenen Nitrolbasen der Terpinenreihe werden aus Alkohol umkrystallisirt.

11. Terpinennitrolmethylamin, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\NHCH_3\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 141°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}88188 : 1 : 0{,}42918$$
$$\beta = 70^\circ 55'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $x = \{\bar{1}01\}P\infty$, $r = \{101\}-P\infty$, $o = \{\bar{2}21\}2P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 79^\circ 53'$	$79^\circ 53'$	$79^\circ 45' — 80^\circ 5'$
$a : m = (100):(110)$	$=$ —	$*39\ 56\frac{1}{2}$	$39\ 53 — 39\ 57$
$a : c = (100):(001)$	$=$ —	$*70\ 55$	$70\ 43 — 70\ 57$
$m : c = (110):(001)$	$= 75\ 29$	$75\ 26$	$75\ 3 — 75\ 48$
$c : x = (001):(\bar{1}01)$	$=$ —	$*28\ 41$	$28\ 39$ u. $28\ 41$
$x : m = (10\bar{1}):(110)$	$= 82\ 39$	$82\ 38$	$82\ 31 — 82\ 44$
$x : a = (10\bar{1}):(100)$	$= 80\ 24$	$80\ 24$	$80\ 24$ u. $80\ 36$
$a : r = (100):(101)$	$= 49\ 16\frac{1}{2}$	$49\ 6$	$49\ 6 — 49\ 21$
$r : c = (101):(001)$	$= 21\ 38\frac{1}{2}$	$21\ 49$	—
$r : m = (101):(110)$	$= 59\ 10$	$59\frac{1}{2}$ appr.	—
$m : o = (\bar{1}10):(\bar{2}21)$	$= 43\ 11$	43 appr.	—

*) Liebig's Ann. Chem. **239**, 35.
) Liebig's Ann. Chem. **241, 345.
***) Groth's Zeitschr. **13**, 329.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$o : m = (\bar{2}21):(110)$	$= 89^0 12'$	—	—
$o : c = (\bar{2}21):(001)$	$= 61\ 20$	$61\frac{1}{2}^0$ appr.	—
$o : o = (\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1)$	$= 70\ 57$	—	—
$o : x = (\bar{2}21):(\bar{1}01)$	$= 42\ 33$	42 appr.	—
$o : a = (22\bar{1}):(100)$	$= 62\ 17$	—	—

Fig. 14.

Die farblosen Krystalle sind säulenförmig nach der Verticale ausgebildet (vergl. Fig. 14), die Prismenflächen mit der Querfläche in verschiedenem Verhältniss, so dass auch tafelförmige Ausdehnung nach der Querfläche vorkommt. Am Ende herrscht meist die Basis $c\{001\}$ vor, zu der sich aber stets $x\{\bar{1}01\}$, zuweilen sogar im Gleichgewicht, gesellt; $r\{101\}$ tritt häufig, aber keineswegs immer auf; $o\{\bar{2}21\}$ wurde nur an einem Krystalle, hier aber mit allen vier Flächen, beobachtet. Die Krystalle sind ziemlich vollkommen spaltbar nach der Querfläche $a\{100\}$, unvollkommen spaltbar nach der Basis $c\{001\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene und bildet mit der Verticale einen Winkel von 31° (für gelbes Licht) nach hinten im Sinne eines positiven Hemidomas, weicht also von der Normale zur Basis $c\{001\}$ nur um 12° im angegebenen Sinne ab. Die Symmetrie-Axe ist die zweite Mittellinie. Es braucht also eine Spaltungsplatte nach $c\{001\}$ nur etwas abgeschliffen zu werden, um zur Messung des spitzen Axenwinkels zu dienen. Es wurde gefunden für

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$59^0 32'$	$59^0 44'$	$59^0 56'$
und daraus $2E =$	93 18	93 56	94 34

Eine Platte senkrecht zur zweiten Mittellinie, also parallel der Symmetrie-Ebene, liess sich wegen der dazu senkrechten beiden Spaltungsrichtungen nur schwierig herstellen und gestattete wegen der entstandenen Risse nur für gelbes Licht eine approximative Einstellung der optischen Axen im stumpfen Winkel, und zwar: $2H_{oNa} = 143^0 36'$, daraus folgt $2V_{aNa} = 55^0 20'$ und $\beta_{Na} = 1{,}5744$.

12. Terpinennitroläthylamin, $C_{10}H_{15} \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NHC_2H_5 \end{matrix}$.

Schmelzpunkt 130°—131° C.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

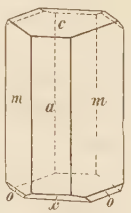
$$a : b : c = 1{,}0618 : 1 : 0{,}44658$$
$$\beta = 71^0 49'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $x = \{\bar{1}01\}\breve{P}\infty$, $o = \{\bar{2}21\}2P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 90^0 30'$	$90^0 30'$	$89^0 49' — 90^0 30'$
$a : m = (110):(100)$	$=$ —	$*45\ 15$	$45\ 2 — 45\ 31$
$m : c = (110):(001)$	$= 77\ 18\frac{1}{2}$	$77\ 16$	$77\ 14 — 77\ 43$
$c : a = (001):(100)$	$=$ —	$*71\ 49$	$71\ 44 — 71\ 52$
$a : x = (100):(10\bar{1})$	$= 83\ 29$	$83\ 27$	$82\ 53 — 83\ 27$
$c : x = (001):(\bar{1}01)$	$=$ —	$*24\ 42$	$24\ 42 — 24\ 43$
$x : m = (10\bar{1}):(110)$	$= 85\ 25$	$85\ 22$	$84\ 33 — 85\ 22$
$c : o = (001):(\bar{2}21)$	$= 57\ 40\frac{1}{2}$	$58\ 10$ appr.	—
$o : m = (22\bar{1}):(110)$	$= 45\ 1$	$44\ 30$ appr.	—
$m : o = (110):(\bar{2}21)$	$= 80\ 24$	$80\ 24$	—
$o : a = (22\bar{1}):(100)$	$= 67\ 27$	$67\ 23$	$67\ 6 — 67\ 31$
$o : o = (\bar{2}21):(\bar{2}2\bar{1})$	$= 75\ 56$	$76\ 30$ appr.	—
$o : x = (\bar{2}21):(\bar{1}01)$	$= 43\ 17\frac{1}{2}$	$43\ 40$ appr.	—

Die farblosen Krystalle sind tafelartig nach der Querfläche $a\{100\}$ ausgebildet (vergl. Fig. 15), bald nach der Symmetrie-Axe gestreckt, im Uebrigen meist nur noch von mcx begrenzt. Das etwa hinzutretende $o\{\bar{2}21\}$ bleibt meist untergeordnet; jedoch wurden auch Krystalle beobachtet, welche die o-Flächen am Ende herrschend bis zum Verschwinden von $c\{001\}$ und $x\{\bar{1}01\}$ zeigten. Vollkommen spaltbar nach $a\{101\}$, unvollkommen spaltbar nach $c\{001\}$.

Fig. 15.



Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene und bildet mit der Verticalen einen Winkel von etwa 26^0 für gelbes Licht im Sinne eines positiven Hemidomas, also etwa 8^0 mit der Normalen zur Basis $c\{001\}$. Die Symmetrie-Axe ist die zweite Mittellinie. Durch eine zugeschliffene Spaltungsplatte nach $c\{001\}$ konnte also der spitze Winkel der optischen Axen gemessen werden:

	Lithium:	Natrium:	Thallium:
$2H_a =$	$75^0 29'$	$75^0 43'$	$76^0 11'$
$2E =$	$127\ 25$	$128\ 32$	$130\ 18$

Eine Platte nach der Symmetrie-Ebene gelang wegen der dazu senkrechten Spaltungsrichtungen nur mangelhaft. Approximativ wurde gemessen $2H_0$ für Natriumlicht $= 119^0 10'$, also $2V_{aNa} = 70^0 53'$ und $\beta_{Na} = 1{,}5536$.

13. Terpinennitrolamylamin, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ NHC_5H_{11}\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 118°—119° C.

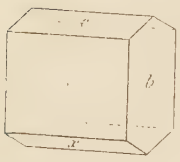
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : c = 1 : 0{,}43796$$
$$\beta = 73°54'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $x = \{\bar{1}01\}P\infty$, $b = \{010\}\infty P\infty$.

Die tafelförmigen Krystalle zeigen keine zur Symmetrie-Ebene schiefwinkeligen Flächenpaare, sondern nur die Symmetrie-Ebene selbst, und zwar schmal, und drei dazu senkrechte Flächenpaare (vergl. Fig. 16). Das eine, gross ausgedehnt, welchem eine vollkommene Spaltbarkeit entspricht, nehmen wir wie bei den andern Terpinenverbindungen zur Querfläche $a\{100\}\infty P\infty$, das zweite parallele Flächenpaar, nach welchem eine unvollkommene Spaltbarkeit geht, zur Basis $c\{001\}0P$; das dritte Flächenpaar $x\{\bar{1}01\}P\infty$, welches den scharfen Winkel der ersten beiden abstumpft, ist nicht immer vorhanden. Es wurde gemessen:

Fig. 16.



$$a : c = (100):(001) = 73°54'$$
$$c : x = (001):(\bar{1}01) = 25\ 35\tfrac{1}{2}$$
$$x : a = (10\bar{1}):(100) = 80\ 30\tfrac{1}{2}$$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene und bildet mit der Verticale ungefähr $49\frac{1}{2}°$ für gelbes Licht nach hinten im Sinne eines negativen Hemidomas. Diese Neigung ist zu gross, um noch mittels einer Krystalltafel (nach $a\{100\}$) durch Drehung um die Verticale den optischen Axenwinkel messen zu lassen. Dagegen gelingt es, mittelst einer solchen Platte durch Drehung um die Symmetrie-Axe die Ebene der optischen Axen in verticaler Stellung in das Gesichtsfeld des Axenwinkelapparats zu bekommen, und in stark brechendem Oel eine annähernde Bestimmung des optischen Axenwinkels (durch Ablesung am getheilten Fadenkreuz) auszuführen. So wurde gefunden: $2H_{aNa} = 93°55'$ für Anethol ($C_{10}H_{12}O$) vom Brechungsindex: $n_{Na} = 1{,}5386$. Danach können die optischen Axen in Luft nicht mehr austreten. Die Halbirende des gemessenen Axenwinkels ist die Axe der grössten Elasticität.

14. Terpinennitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$.

Schmelzpunkt 153°—154° C.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

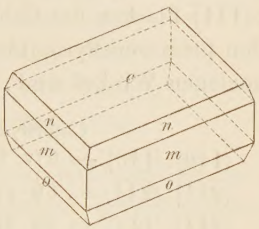
$$a : b : c = 1{,}1323 : 1 : 1{,}934$$
$$\beta = 64°45\tfrac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $n = \{111\}-P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerthe:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*91°22′	91°15′— 91°24′
$m : c = (110):(001) =$	—	*72 40	72 25 — 73 0
$n : n = (111):(1\bar{1}1) =$	116°13′	116 13	—
$n : c = (111):(001) =$	—	*44 49	44 34 — 45 7
$n : m = (111):(110) =$	27 51	27 52	27 22 — 27 57
$m : n = (110):(1\bar{1}1) =$	82 38	82 44	82 2 — 82 56
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	88 52	—	—
$o : c = (\bar{1}11):(001) =$	69 5	69 25	—
$o : m = (\bar{1}11):(110) =$	77 29½	78 appr.	—
$m : o = (110):(11\bar{1}) =$	38 15	38 20	—
$o : n = (\bar{1}11):(111) =$	70 27	—	—
$n : o = (111):(11\bar{1}) =$	65 46	—	—

Die farblosen Krystalle sind dünn tafelartig nach der Basis $c\{001\}$ ausgebildet (vergl. Fig. 17). Unter den prismatischen Formen herrscht meist $m\{110\}$ vor, doch finden sich auch wechselnde Ausdehnungsverhältnisse von $m\,o\,n$; auch fehlt zuweilen $o\{\bar{1}11\}$, oder $n\{111\}$ ganz; besonders häufig ist auch das unsymmetrische Auftreten der o- und n-Flächen. Ziemlich vollkommen spaltbar nach $c\{001\}$.

Fig. 17.



Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrie-Ebene; die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist ungefähr 20° für gelbes Licht zur Basis geneigt im Sinne eines negativen Hemidomas; die eine optische Axe ist ungefähr 40° zur Normale der Basis in demselben Sinne geneigt. Diese Verhältnisse konnten nur annähernd an einer Krystallplatte nach der Basis beobachtet werden, andere Schliffe konnten wegen der Spaltbarkeit und der Ausbildung der Krystalle nicht gelingen. Doppelbrechung mässig stark.

Was nun die morphotropischen Beziehungen der obigen Körper anlangt, so zeigt sich, dass im Allgemeinen die Krystallform der Amylenderivate durch Substitution stärker geändert wird, als die der Terpinenderivate. Bei den analogen Körpern der beiden Reihen, den Nitrolpiperidinverbindungen, ist, wie wohl auch vorauszusehen war, eine einfache Beziehung der Krystallform nicht vorhanden.

Um zunächst die Beziehungen der Amylenderivate unter sich zu vergleichen, so sind dieselben am deutlichsten ersichtlich zwischen dem Amy-

lennitrolanilin und seinem Nitrosoderivat und Chlorhydrat. Das Amylennitrolanilin und sein Nitrosoderivat krystallisiren beide rhombisch. Der Neigungswinkel $o : b = (111)(010)$ ist derselbe geblieben: $= 61^{0}42'$ am Amylennitrolanilin und $= 61^{0}34'$ am Nitrosoderivat. Die andern analogen Winkel

	Amylennitrolanilin:	Nitrosoderivat:
$b : m = (010):(110)$	$= 51^{0}25\frac{1}{2}'$	$48^{0}30'$
$a : o = (100):(111)$	$= 53\ 32$	$57\ 34$

lassen wegen ihrer grösseren Verschiedenheit die Analogie im Axenverhältniss weniger deutlich hervortreten.

Die Krystallform des Chlorhydrats steht, obwohl monosymmetrisch, ebenfalls in ersichtlicher Beziehung zu der jener beiden Körper, und zwar in den entsprechenden Neigungen meist näher der des Nitrosoderivats, als der des Amylennitrolanilins selbst. Beim monosymmetrischen Chlorhydrat ist die Querfläche $a\{100\}$ der rhombischen Verwandten als Symmetrie-Ebene erhalten geblieben; die Prismenflächen sind bei der oben gewählten Aufstellung analog, die Domenflächen $\{100\}$ des Nitrosats entsprechen den $o\{\bar{1}11\}$-Flächen des Chlorhydrats, während die $u\{\bar{2}11\}$-Flächen des letzteren den primären Pyramidenflächen der rhombischen Körper entsprechen. Die analogen Winkel sind:

Chlorhydrat:	Nitrosoderivat:	Amylennitrolanilin:
$(110):(1\bar{1}0) = 97^{0}\ 5'$	desgl. $= 96^{0}48'$	desgl. $= 102^{0}51'$
$(\bar{2}11):(\bar{2}\bar{1}1) = 69\ 42$	$(111):(\bar{1}11) = 64\ 52$	- $= 72\ 56$
$(\bar{2}11):(\bar{1}11) = 29\ 20$	$(101):(111) = 28\ 26$	[- $= 28\ 18$]
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 70\ 12$	$(101):(\bar{1}01) = 75\ 10$	[- $= 84\ 54$]
$(\bar{1}10):(\bar{2}11) = 52\ 53$	$(110):(111) = 44\ 10\frac{1}{2}$	[- $= 40\ 31$]
$(110):(11\bar{1}) = 74\ 17$	$(110):(101) = 62\ 52$	[- $= 58\ 9$]
$(110):(\bar{1}11) = 53\ 47$		

In der zweiten Hälfte dieser Vergleichstabelle sieht man an den grösseren Differenzen, wie die Symmetrieverschiebung aus dem Brachypinakoid der rhombischen Körper heraus vor sich gegangen ist. Die Winkel beim Amylennitrolanilin sind eingeklammert, wenn die betreffenden Werthe wegen Fehlens der Domenflächen durch Berechnung interpolirt sind.

Eine einfache Beziehung zwischen Amylennitrolanilin und Amylennitrosat scheint nicht vorhanden zu sein.

Weiter aber weisen die Toluidinverbindungen des Amylennitrols und deren Derivate krystallographische Beziehungen zu einander auf. Bemerkenswerth ist aber, dass hier die Beziehungen zwischen den durch analoge Ortho- oder Parastellung verwandten Körpern viel weniger ersichtliche sind, als wie zwischen denen, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung nur durch die Verschiedenheit jener Stellung von einander abweichen. Das

Amylennitrolorthotoluidin selbst lag nicht in messbaren Krystallen vor. Das Nitrosoderivat und das Chlorhydrat haben zwar einige äusserliche Aehnlichkeit im monosymmetrischen Krystallhabitus, doch keine ungezwungenen Winkelbeziehungen. Das monosymmetrische Amylennitrolparatoluidin hat mit seinem ebenfalls monosymmetrischen Chlorhydrat eine Neigung in der Zone um die Symmetrie-Axe gemein. Das bei beiden als x bezeichnete Hemidoma bildet mit der Verticalen bei dem einen Körper $50^0 34\frac{1}{2}'$, bei dem andern $50^0 9'$. Das monosymmetrische Chlorhydrat hat im Habitus eine gewisse Aehnlichkeit mit dem rhombischen Nitrosoderivat, doch die Neigungen der Pyramidenflächen haben mit denen der beiden Hemipyramidenpaare keine Aehnlichkeiten, nur in der Prismenzone ist die Aehnlichkeit der Winkel $92^0 53'$ [$= (120):(1\bar{2}0)$ am Chlorhydrat] mit $91^0 54'$ [$= (110):(\bar{1}10)$ am Nitrosoderivat] zu constatiren.

Wie schon angedeutet sind die Vergleichspunkte zwischen den entsprechenden Metameren viel ergiebiger. Die monosymmetrischen Krystalle beider Chlorhydrate zeigen folgende Analogien in homologer Stellung:

Amylennitrolorthotoluidin:		Amylennitrolparatoluidin:
$(110):(1\bar{1}0)$	$= 91^0 59'$	$92^0 53' = (120):(1\bar{2}0)$
$(110):(001)$	$= 77\ 32$	$71\ 53\frac{1}{2} = (120):(001)$
$(001):(\bar{1}01)$	$= 69\ 55$	$66\ 40 = (201):(001)$
$(110):(10\bar{1})$	$= 56\ 54$	$63\ 48 = (\bar{2}01):(120)$

Ebenso zeigen die Nitrosoderivate des Amylennitrolorthotoluidin und des Amylennitrolparatoluidins unverkennbare Beziehungen, obwohl das eine monosymmetrisch, das andere rhombisch krystallisirt.

Amylennitrolorthotoluidin:		Amylennitrolparatoluidin:
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 58^0 52'$	$58^0 24' = (111):(1\bar{1}1)$
$(111):(010)$	$= 60\ 34$	$60\ 48 = (111):(010)$
$(110):(1\bar{1}0)$	$= 54\ 54$	$51\ 38 = (210):(2\bar{1}0)$

Dagegen zeigt sich in der Verschiedenheit der Neigungen von Prisma zu Pyramide, resp. zu Hemipyramide ($48^0 12\frac{1}{2}'$ und $61^0 1'$) die Verschiebung in der analogen Richtung.

In diesen Verhältnissen findet die gelegentlich seiner Untersuchungen der Terpentetrabromide schon von Herrn C. Hintze*) ausgesprochene Ansicht eine Bestätigung, dass bei chemischen Verbindungen von sehr complicirter Molekularstructur die entsprechenden Metameren in ihrer Krystallform verhältnissmässig wenig in verfolgbarer Weise verändert erscheinen, wobei eben die Metamerie als eine Morphotropie in gewissem Sinne aufzufassen ist (»Morphotropie an zwei Stellen im Molekül durch Platzvertauschung der betreffenden Atome oder Atomgruppen«).

*) Groth's Zeitschr. **10**, 257.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.